

⑤ Int. Cl².

C 08 L 7/00
C 08 L 9/00
C 08 L 11/00
C 08 L 23/16
C 08 K 3/34
C 08 K 5/54//
C 07 F 7/02

⑤ 日本分類

25(1) B 0
25(1) A 211.2
16 B 941
16 C 941

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑪ 特 許 出 願 公 告

昭51-20208

④ 公告 昭和51年(1976)6月23日

庁内整理番号 6023-48

発明の数 1

(全27頁)

1

2

⑤ 補強添加物を有するゴム組成物

物として1種以上の一般式 I :

② 特 願 昭 4 8 - 1 2 7 6 5 3

$Z - \text{Alk} - \text{S}_n - \text{Alk} - Z$ (1)

② 出 願 昭 4 8 (1 9 7 3) 1 1 月 1 3 日

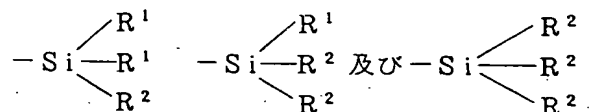
公 開 昭 5 0 - 3 1

5 [式中 Z は基 :

④ 昭 5 0 (1 9 7 5) 1 月 6 日

優先権主張 ③ 1 9 7 2 年 1 1 月 1 3 日 ③ 西ド
イツ国 ③ P 2 2 5 5 5 7 7 7

⑦ 発 明 者 フリードリッヒ・ツルン



ドイツ連邦共和国ブリュール・ア 10 であり、この際 R¹ は 1 ~ 4 個の炭素原子を有す
ウグステ・ヴィクトリア・シュト
ラーセ 5 9

同 クルト・ブルメステル
ドイツ連邦共和国オーフェラート・
シュタイネンブリュック・アウフ・15
デン・ロークリッペン 1 4

同 ヨハネス・ボツヘルト
ドイツ連邦共和国ヴァルベル
ク・ラインドルフエル・ブルク
エーク 1 0

同 ジークフリート・ヴォルフ
ドイツ連邦共和国ブリュール・ア
ウグステ・ヴィクトリア・シュト
ラーセ 6 7

⑦ 出 願 人 ドイツチェ・ゴールド・ウント・ 25

ジルベル・シャイデアンスタルト・

フオールマルス・ロエツスレル

ドイツ連邦共和国フランクフルト・

アム・マイン・ワイスフラウエン

ストラーセ 9

④ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ

フ 外 1 名

⑥ 特許請求の範囲

1 少なくとも 1 種のゴム、架橋剤系、含硫黄有 35
機シラン、填料及び殊に他の常用のゴム助剤より
成るゴム組成物において、ゴム組成物は補強添加

するゴム組成物。

発明の詳細な説明
本発明はシリカ又はシリケート系の填料を含有
するゴム組成物のための添加物に関し、これはゴ
ム組成物の製造及び加硫物の特性に驚異的かつ決
定的に有利な影響を与える。この添加物は分子中
に硫黄を有する有機珪素化合物の群に化学的に属
する。添加物はシリカ又はシリケート系の填料に
改良補強特性を与え、かつ加硫の際に架橋収率を
高める；該添加物は以下常に補強添加物と称する。

一般のカーボンブラック及び特に特別に開発さ
れた種類のカーボンブラックはゴム加硫物中に単
なる填料として存在するのではなく一定の方法で

3

補強填料(活性填料)として作用することは公知である。重合体の補強へのカーボンブラックの影響及びゴム-填料交互作用は例えば雑誌“カウチユック・ウント・グミ, クンストstoffエ (Kautschuk und Gummi, Kunststoffe)” (1966年、8号、470~474頁及び1970年、1号、7~14頁)に記載されている。

周知のように、例えば高分散性珪酸、珪酸塩又は類似のもののようなシリカ又はシリケート系の填料は、その活性においてカーボンブラックとは、異なる。この相違は2つの事実によつて示される。第1にシリカ又はシリケート系の填料的補強作用は完全に別の性質の表面のためにカーボンブラックのそれとは相違する。第2に、特に加硫が硫黄及び促進剤付加物により作用される場合に、活性珪酸は加硫工程に影響する。従来シリケート系填料が架橋低下作用をしない硫黄加硫はなかつた。

近年、シリカ又はシリケート系の填料的活性を出発組成物に化学物質を添加混合することによつて改善することがすでに試みられて来た。

すなわち、メルカプトメチルアルコキシランを付着助剤としてシリケート系の材料、例えばガラス、粘土、石綿又は二酸化珪素と有機性樹脂、例えばブタジエンスチロール共重合体、天然ゴム、ポリエステル樹脂、ポリスチロール及びスチロール-無水マレイン酸共重合体の間で使用することが、公知であり、この場合このシランを任意の方法で基質上に施し、かつ樹脂と結合させている(ドイツ連邦共和国特許公開公報第2038715号明細書)。

有機硫化珪素として示された2個の炭化水素基の間にスルフイド性の硫黄原子を有する化合物が公知であり、付着助剤として又は脱水剤又は酸化防止剤として使用し得る化合物のための中間生成物としても使用することが推奨されている。しかし前記の有機珪素化合物は含硫黄末端基、例えばチオシアンート基、キサントゲネート基、チオエーテル基、チオン酸エステル基又は同様のものを有することもできる(ドイツ連邦共和国特許公開公報第1911227号明細書)。

ベルギー国特許第770097号明細書により有機重合体、無機物質及び相応する架橋剤又は加硫剤もしくは加硫剤系より成る架橋可能なもしく

4

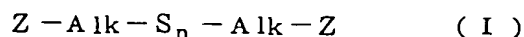
は加硫可能な組成物中に顕著に使用されるオルガノ-オルガノオキシラン、例えば3-チオシアンアトプロビルトリメトキシ-又はトリエトキシシランも類似の末端基を有する。最後に挙げられた2種の印刷物中に公開されたシランは1個の炭素に結合した1個の珪素原子のみを有するか又は1個の酸素-もしくはアミノ窒素原子を介して更にそれに結合したもう1個の珪素原子を有する。

更に、 γ -メルカプトプロビルトリメトキシ-及びトリエトキシシラン並びに β -メルカプトエチルトリエトキシシラン及び他の不含硫黄シランが公知であり、これらは部分的加水分解しかつ珪酸-又はシリカ又はシリケート系の填料粒子の表面に施こした後にゴム組成物の加工性の容易化及び補強ゴム製品の剛性の改善のために用いられるべきである(米国特許第3350345号明細書)。

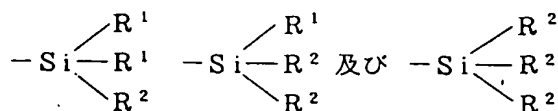
更に、填料として珪酸及び結合剤としてシランを有するゴム組成物から製造されるトレッドが公知である(ベルギー国特許第760999号明細書)。極めて多くのシランが一般式により示されるが、概論、表及び例から γ -メルカプトプロビルトリメトキシシランのみが唯一の確かな結合剤として挙げられる。

本発明は分子中に硫黄を有する有機シランの群に関し、これは多くの点において秀れ、多くの公知のシランからその使用利点で卓越し、かつ特に更に後記されるように補強添加物として適する。新規添加物はシリカ又はシリケート系の填料を有するゴム組成物及び一加硫物中に予知されなかつた、重要な、かつ工業的に優れた特性を惹起し、この際ゴム組成物は少なくとも1種のゴム、架橋剤系、含硫黄有機シラン、填料及び殊にその他の常用のゴム助剤を含有する。

本発明は、ゴム組成物は補強添加物として1種以上の一般式 I :



[式中Zは基:]

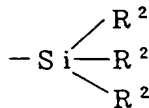


であり、この際 R^1 は1~4個の炭素原子を有す

5

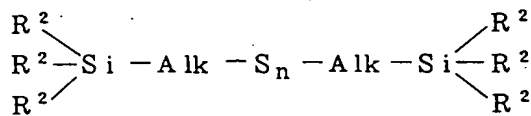
るアルキル基又はフェニル基であり、かつ R^2 は 1~8 個、殊に 1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、5~8 個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基又は 1~8 個の炭素原子を有する直鎖又は有枝鎖のアルキルメルカプト基であり、かつこの際全ての記号 R^1 及び R^2 はそのつと同一か又は異なるものであつてよく、Alk は 1~18 個、特に 1~6 個、殊に 2 又は 3 個の炭素原子を有する二価の、場合により不飽和の、直鎖又は有枝鎖の、場合により環状の炭化水素基を表わし、かつ n は 2.0~6.0、殊に 2.0~4.0 の数である] の有機シラン並びに 1 種以上のシリカ又はシリケート系の填料を、場合によりカーボンブラックと混合して、有することを特徴とする。

殊に、ゴム組成物は前記一般式中の Z が基： 15 の代りに、同様に基：

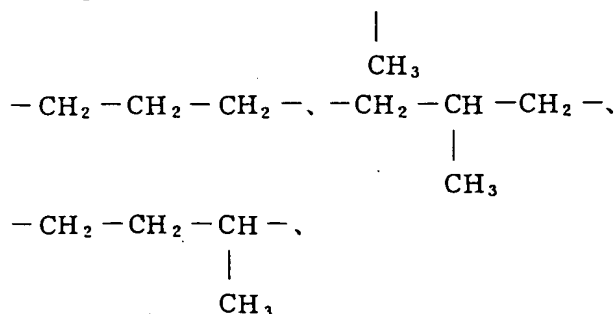


であり、この際基 R^2 は 1~8 個の炭素原子、殊に 1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基を表わし、かつ -Alk- は 1~6、殊に 2 又は 3 個の炭素原子を有する二価の、直鎖の、飽和炭化水素基を表わす少なくとも 1 種の有機シラン、特に 1 又は 2 種、殊に 1 種の有機シランを有する。

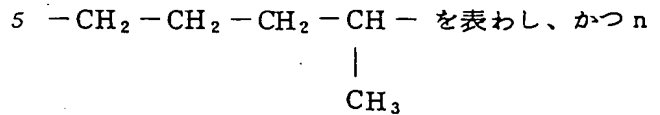
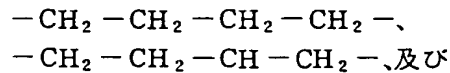
一般式 II：



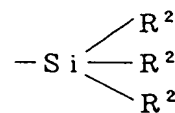
[式中 R^2 は $-OCH_3$ 、 $-OCH_2-CH_3$ 、 $-OCH_2-CH_2-CH_3$ 、及び $-OCH-(CH_3)-CH_3$ を表わし、Alk は $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH-$ 、



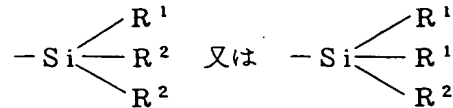
6



は 2~4 である] の補強添加物の他に、基 (一般式 I による Z も参照)：



15 の代りに、同様に基：



20

[この際 R^1 は 1~4 個の炭素原子を有するアルキル (有枝鎖又は非有枝鎖)、フェニル又はシクロヘキシルを表わす] を有するシランを本発明により有利に使用することもできる。

すなわち、選択された新規シランはほぼ対称的に構成された分子の中央で 2 個以上の硫黄原子及び 2 個の分離した、殆ど末端位のシラン基を有する。この分子構造が新規の加硫補強剤の優れた特性を条件づけることを認めなければならない。

30 本発明で使用される有機シランは、特公開昭 48-29726 号明細書記載の方法で製造される。

すでに前記した 3-メルカプト-プロピルトリメトキシシランは填料として珪酸を含有するゴム組成物中において、加硫物の引張り値、引裂き強度、摩耗抵抗、衝撃弾性及びショア硬度を明らかに高める。

それに反して非加硫組成物の初期加硫時間及びデフォー弾性は不利に影響される。初期加硫時間はいちじるしく短縮される。密閉式混合機中のかかる組成物の製造においては、尚早の初期加硫が屢々生じ、これは組成物のそれ以上の加工を不可能にさせる。

デフォー弾性はいちじるしく高められ、これは

7

粗組成物中の弾性ゴム割合の上昇を意味し、かつ該組成物をさらに例えば射出成形する際の加工するのを困難にする。

これに反して、新規の補強添加物を有するゴム組成物は公知技術水準によるそれに比べて粗組成物及び加硫物の特性に関して重要な工業的利点により特徴づけられる。粗組成物は特に従来未公知の加工安全性、強く減少した強直性及びデフォー弾性の極めてわずかな上昇を生じる。これらの全ての有利な特性もしくは効果により初めてかかる組成物の工業的使用が可能となる。得られる加硫物の特性は卓抜し、相応するカーボンブラック充填の加硫物の特性と比較可能であるか、又はそれを（更に示されるように）凌駕する。前記の粗組成物一及び加硫物特性の改善によりはじめて、従来の補強填料としてカーボンブラックのみを保有されていたシリカ又はシリケート系の填料の使用範囲が開拓される。

“シリケート系填料”とは広い範囲の填料で、かつゴムと相容性であるかもしくはゴム組成物中に加入混合可能で、2種以上のシリケート系填料の混合物を包含する填料に関し、これはシリケートより成り、シリケートを含有し、及び（又は）シリケートを極めて広い意で化学的に結合して含有する。

約5～1000、殊に20～400 m^2/g の範囲の比面積（BET（ブルナウアー・エメット・テラー）による公知方法によりガス状の窒素で測定した）及び約10～400 nm（ 10^{-9} m、 $m\mu$ ）の範囲の初粒度を有する高分散性珪酸（二酸化珪素）は例えばシリケートの溶液からの沈殿により、揮発性のハロゲン化珪素の加水分解的及び（又は）酸化的高温変換、いわゆる焰内加水分解により、又はアーク法により製造される。この珪酸は場合により金属アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ジルコン及び（又は）チタンの酸化物との混合酸化物又は酸化物混合物としても存在することができる。

比面積約20～400 m^2/g 及び初粒度約10～400 nmを有する合成シリケート、例えば珪酸アルミニウム又はアルカリ土類金属珪酸塩、例えば珪酸マグネシウム又は珪酸カルシウム、

天然シリケート、例えばカオリン及び石綿並びに天然珪酸、

8

ガラス繊維及びガラス繊維製品、例えばマツト、綱、織物、フリース（Gelege）等並びに微ガラス球。

前記のシリカ又はシリケート系の填料はゴム重合体100重量部に対して約10重量部又は場合により約250重量部まで以下の量で使用され得る。

填料混合物としては例えば珪酸／カオリン又は珪酸／ガラス繊維／石綿、並びに含シリカ又はシリケート補強填料と公知ゴム・カーボンブラックとの混合物、例えば珪酸／ISAF—カーボンブラック又は珪酸／ガラス繊維コード／HAF—カーボンブラックであつてよい。

本発明により使用可能なシリカ又はシリケート系の填料の曲型例は例えばデグッサ

（DEGUSSA）により製造され、かつ販売される商品名アエロシル（AEROSIL）[®]、ウルトラシル（ULTRASIL）[®]、シルテグ（SILTEG）[®]、デュロシル（DUROSIL）[®]、エクストシル（EXTRUSIL）[®]、カルシル（CALSIL）[®]、（デグッサの登録商標）等を有する珪酸もしくはシリケートである。

更にゴム組成物にはゴム工業で十分に公知であり、かつ広く使用されるような種々の添加物が混合されてよい。

本発明による添加物がゴム組成物にそのまま添加されず、先ず少なくとも1種のシリカ又はシリケート系填料及び少なくとも1種の前記一般式Iの有機シランより成る混合物を製造し、かつこれを次いで又は後にゴム組成物にもしくはゴム組成物の残りの組成物成分に常法で、かつ常用の混合機を用いて合しめ、かつその中で一様に分配する場合に多くの利点に結びつく。

予備混合物の製造の際に、シリカ又はシリケート系の填料に同重量の、又はより多重量の液体の有機シランを添加混合する際でさえもなお流動性の実際に乾燥した生成物が生じる。従つて、すでに予備混合物として必要な全シラン量を有する合計して必要な填料の一部のみをゴム組成物の製造のために使用することも可能である。

前記一般式Iの有機シランの例は、ビス—〔トリアルコキシシリル—アルキル—(1)〕—ポリスルフィド、例えばビス—〔2—トリメトキシ—、—トリエトキシ—、—トリ—（メチルエトキシ）—、

ートリプロボキシ-、ートリプトキシ-〜ートリオククロキシ-(まで)-シリル-エチル)-ポリスルフィド、しかもジ-、トリ-、テトラ-、ペンター及びヘキサスルフィド、更にビス-(3-ートリメトキシ-、ートリエトキシ-、ートリ- 5 (メチルエトキシ)-、ートリプロボキシ-、ートリプトキシ-〜ートリオククロキシ-(まで)-プロピル)-ポリスルフィド、しかも再びジ-、トリ-、テトラ-〜ヘキサ(まで)スルフィド、更に相応するビス-(3-ートリアルコキシシリル 10 -イソブチル)-ポリスルフィド、相応するビス-(4-ートリアルコキシシリル-ブチル)-ポリスルフィド〜ビス-(6-ートリアルコキシシリル-ヘキシル)-ポリスルフィド(まで)。これらから選択され、比較的簡単に構成された一般式 I の 15 有機シランはビス-(3-ートリメトキシ-、ートリエトキシ-及びートリプロボキシシリル-プロピル)-ポリスルフィド、しかもジ-、トリ及びテトラスルフィドが再び有利である。これら及びその他の同様に良好な結果で使用可能な一般式 I の 20 有機シランは例えばドイツ連邦共和国特許公開公報第2141159号、同第2141160号、同第2212239号及びベルギー国特許第787691号明細書に記載された方法により製造され得る。

本発明により使用すべき新規シランはゴム 100重量部に対して0.1〜50重量部、殊に 0.5〜25重量部の範囲の量でゴム組成物中使用され得る。

使用については前記の有機シランはゴム組成物 30 に又はこの組成物の成分に直接添加することができる。この際、有機シランを使用の前に加水分解することは必要でなく、かつ有利でない。

しかし、前記の有機珪素化合物は、特により容易な調量性及び取扱いの理由から、使用すべき填 35 料の一部を添加混合することもでき、それによつて液状の有機シランを粉末状の生成物に変えて使用する。しかし有機シランを填料粒子の表面に様に施すこと、かつこの形態で使用することも場合により可能であるが、特別な利点に結びつか 40 ない。記載した使用方法是3種を組合せるか又は2種のみを組合せることもできる。

ゴム組成物は1種以上の、場合により油展した天然及び(又は)合成のゴムで製造され得る。こ

れには、特に天然ゴム、合成ゴム、殊にジエン-エラストマー、例えばブタジエンから、イソブレンから、ブタジエン及びスチロールから、ブタジエン及びアクリルニトリルから又は2-クロロブ 5 タジエンから成るもの、更にブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴム、例えば塩素化又は臭素化ブチルゴム、更にその他の公知のジエンゴム、例えばエチレン、プロピレン及び例えば非共役ジエンより成るテルポリマー、更にトランス-ポリペンテ 10 ナマー、カルボキシル-又はエポキシドゴム及びかかる公知のエラストマーが挙げられる。天然ゴム及び変性天然ゴムの化学的誘導体は場合により本発明の意における使用のためにもこれに該当する。

有機重合体、架橋剤系、シリカ又はシリケート系の填料及び有機シラン添加物より成るゴム組成物に、場合により更に公知の反応促進剤並びに場合によりゴム工業及びゴム技法で全て公知である 15 老化防止剤、耐熱剤、光保護剤、耐オゾン剤、加工助剤、軟化剤、粘着性化剤、噴射剤、色料、顔料、蠟、増量剤、例えば鋸屑、有機酸、例えばステアリン酸、安息香酸又はサリチル酸、更に酸化鉛又は酸化亜鉛、活性剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール又はヘキサント 20 リオールの類からの1種以上の化合物を添加することができる。加硫のためにゴム組成物に一般に架橋剤、例えば特に過酸化物、硫黄又は特別な場合に酸化マグネシウム並びに場合により加硫促進剤又はこれらの混合物を添加混合する。

ゴム組成物の製造並びに造形及び加硫はゴム工業の常法により行なわれる。

前記のゴム組成物のための工業的使用範囲は例えば次の通りである。：工業的ゴム製品、例えばケーブル被覆、ホース、伝動ベルト、Vベルト、コンベアベルト、ロールライニング、乗り物-、特に乗用車-及びトラック用タイヤのトレッド並びに-カーカス-及び-サイドウォール-、長距離用自動車タイヤ、靴用底部材料、シールリング、減衰部材及びその他の多くのもの。新規ゴム組成物はガラス繊維-粘着組成物及び類似のものにも 40 用いることができる。

本発明を制限することなしに、次に新規ゴム組成物のための若干の処方例を加硫物の試験結果及びその結果の評価もしくは比較と共に挙げる。そ

11

の中では多数の種々の表現が、繰返して用いられるので、次の略語を起用する。

使用した略語表		
略 語	名 称	単 位
DH	デフォー硬度	g
DE	デフォー弾性	—
t ₅	ムーニー—スコーチ—時間	分
t ₃₅	ムーニー—キュア—時間	分
ML 4	ムーニー—可塑性 100℃、標準回転で、試験時間：4分間	—
S.G.	比重	g/cm ³
VZ	加硫時間	分
VT	加硫温度	℃
ZF	引張り強度	Kp/cm ²
M 3 0 0	伸長300%における張力値	Kp/cm ²
BD	破壊時の伸び	%
bl.D.	破壊後の残留伸び	%
E	衝撃弾性	%
SH	ショアー—A—硬度	—
EF	漸進引裂抵抗	Kp/cm
A	摩耗（同様に“ドイツ国工業規格（DIN）—摩耗”）	mm
Δ ^t	温度上昇（グッドリッチ・フレキシソメーター Goodrich Flexometer 参照）	℃

12

物理試験は室温で次の規定により実施した：
厚さ6mmの輪の引張り強さ、破壊時の

伸び及び張力値	DIN	5 3 5 0 4
漸進引裂抵抗	DIN	5 3 5 0 7
衝撃性	DIN	5 3 5 1 2
ショアー—A—硬度	DIN	5 3 5 0 5
比 重	DIN	5 3 5 5 0
ムーニー—試験	DIN	5 3 5 2 4
グッドリッチ・フレキシソメーター（熱生成の測定＝熱増加ΔT）	ASTM D	6 2 3—6 2
摩 耗	DIN	5 3 5 1 6
15 填料ULTRASIL VN 2は比面積130 m ² /g（BETにより測定した）及び平均初粒度28nmを有する沈降活性珪酸である。		
20 ULTRASIL VN 3は同様に沈降活性珪酸であるが、比面積210 m ² /g及び平均初粒度18nmを有する。		
ゴムBUNA CB 10は高いシスー1・4—含量のポリブタジエン—ゴムである。		
25 カーボンブラックCORAX 6 LMはISAF—活性カーボンブラックであり、この際略語としての大文字LMは“低率Low Modulus”を表わす。		
加硫物は常に前記の加硫温度で蒸気加熱された段階的圧力で製造された。		
実施例中、組成物成分の量は常に「重量部」で与えられている。		
例 1		

13

14

処方：

組成物 1

組成物 2

組成物 3

天然ゴム (リブド・スモークト・シート Ribbed Smoked Sheets I)

1 0 0

1 0 0

1 0 0

ペンタクロルチオフェニル亜鉛塩 (ファルベンファブリケン・バイエル社 (Fa. Farbenfabriken BAYER) レベルクゼン在のレナシット (Renacit) IV)

0.2 5

0.2 5

0.2 5

沈降微粉末珪酸 (デグツサの ULTRASIL VN 3)

4 0

4 0

4 0

酸化亜鉛

3

3

3

ステアリン酸

2

2

2

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

—

2

—

ビスー〔3-トリメトキシシリルプロピル〕-トリスルフィド

—

—

2

ジベンゾチアジルスルフィド

0.8

0.8

0.8

ジフェニルグアニジン

2.2 5

2.2 5

2.2 5

硫 黄

2.5

2.5

2.5

混合法

記載の例 5 に記載の方法で製造したものである。

流動温度 80℃ で捏和機中で予備混合

20 分析値：

添加、もしくは取扱い

次の時間後に終了

C

H

Si

S

計算値：3 4.0 9 7.1 5 1 3.2 9 2 2.7 5

測定値：3 3.9 7 7.0 3 1 2.9 4 2 3.0 8

非加硫組成物の特性

天然ゴム

0 分

珪酸少量、ステアリン酸

1 分

珪酸少量、酸化亜鉛、有機シラン

2.5 分

空気を入れて雰囲気を一掃

4 分

排 出

4.5 分

この混合物を 24 時間貯蔵した。次いで捏和機 30 中で流動温度 80℃ で仕上げ混合を行なった (混合時間 1.5 分間)。

本発明による組成物 3 中で使用したビスー〔3-トリメトキシシリルプロピル〕-トリスルフィド例えば特開公昭 48-29726 号明細書に

25

	組成物 1	組成物 2	組成物 3
DH/DE	675/20	初期加硫	650/20
t ₅	6.4	—	5.0
t ₃₅	7.5	—	5.8
ML 4	57	232 (上昇)	54
s.G.	1.13	1.13	1.13

加硫組成物の特性

加硫温度 150℃

15					16				
組成物	VZ	ZF	M300	BD	bl.D.	E	SH	EF	A
1	10	256	62	622	41	50	62	39	165
	20	250	58	630	43	47	64	31	
	40	229	48	640	37	46	62	35	
	60	227	42	678	33	45	62	35	
2	10								
	20								
	40								
	60								
3	10	274	95	558	41	47	63	27	140
	20	257	94	548	36	48	64	29	
	40	262	84	580	35	48	61	25	
	60	242	76	582	28	47	61	27	

例 2

処方：	組成物 1	組成物 2	組成物 3
シスー1・4-ポリイソブレンゴム	100	100	100
沈降微粉末珪酸（デグツサのULTRASIL VN 3）	50	50	50
軟化剤（ナフテン族炭化水素）	3	3	3
酸化亜鉛（活性）	2	2	2
老化防止剤（アルアルキル化フェノールの混合物）	1	1	1
沈降微粉末珪酸とヘキサントリオール（デグツサのアクチベーター®）等部より成る混合物	4	4	4
安息香酸	0.8	0.8	0.8
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	1.5	—
ビスー〔3-トリエトキシシリルプロピル〕-テトラスルフィド	—	—	1.5
ジベンゾチアジルスルフィド	0.8	0.8	0.8
ジフェニルグアニジン	1.6	1.6	1.6
硫 黄	2.5	2.5	2.5

混合法

流動温度80℃で捏和機中で予備混合

40

17

18

添加、もしくは、処置		次の時間後に終了		分析値：			
				C (%)	H (%)	Si (%)	S (%)
シスー1・4-ポリイソブレンゴム	0 分			計算値：40.11	7.84	10.42	23.79
珪酸の量、ステアリン酸	1 分			実測値：40.0	7.78	10.48	22.98
				5 非加硫組成物の特性			
珪酸の量、軟化剤、酸化亜鉛、有機シラン	2.5 分						
空気を入れて雰囲気を一掃	4 分						
排 出	4.5 分						
		10					
混合物を24時間貯蔵後に流動温度80℃で捏和機中で仕上げ混合した(混合時間1.5分間)。							
本発明による組成物3中で使用したビスー〔3-トリエトキシシリルプロピル〕-テトラスルフィドは例えば特公開昭48-29726号明細書例2に記載の方法で製造したものである。							
		15					
				加硫組成物の特性			
				加硫温度 134℃			

組成物	VZ	ZF	M300	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	10	136	21	707	17	33	48	20	196
	20	198	27	742	24	36	59	30	
	30	215	31	733	30	36	61	28	
	40	220	34	723	34	38	61	23	
2	10								
	20								
	30								
	40								
3	10	199	47	632	23	40	63	40	158
	20	242	63	640	31	42	68	44	
	30	266	79	628	36	43	71	41	
	40	272	87	620	41	44	72	43	

例1及び2においては、シリカ又はシリケート系の填料として沈降微粉末珪酸(デグツサのULTRASIL VN 3)を有する天然もしくは合成のシスー1・4-ポリイソブレンをベースとするゴム組成物を使用する。ゴム組成物のための補強添加物としてはビスー〔3-トリメトキシシリルプロピル〕-トリスルフィド、もしくは、ビスー〔3-トリエトキシシリルプロピル〕-テトラスルフィドを用い、この際比較物質として公

知技術水準による3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを使用した。すでに非加硫組成物の特性が示すように、内部混合機における実際に適した組成物製造は本発明により組成されたゴム組成物においてのみ更に加工可能な粗混合物を生ぜしめ、一方比較組成物は早期加硫の為に更に加工することはできなかつた。

有機シラン添加なしの対照組成物と比較する場合に、ポリスルフィド系有機シランは組成物中で

19

初期加硫時間 t_5 及び t_{35} を僅かに短縮させるだけであり、しかもムーニー可塑性 (ML 4) 並びに DH/DE の比に不利な影響を与えない。

新規ゴム組成物の加硫物特性は、シランを有しない対照組成物と比較して、引き裂き抵抗に関して少し、張力値 (モジュラス 300) に関して明らかに改善され、それによつて、本発明により達*

20

*成される補強効果は数字でもつて証明されている。前記の重要な利点は使用した有機シランの媒介により惹起される。

例 2 の組成物 3 は付加的に著しく高い漸進引裂抵抗値を示す。

例 3

処方:

スチロール-ブタジエンゴム (ブナ・ヒュルス Buna Hüls 1502)

沈降珪酸アルミニウム (デグツサの SILTEG AS 7)

酸化亜鉛 (活性)

ステアリン酸

クマロン樹脂 (B ½ 85°)

沈降微粉末珪酸とヘキサントリオール (デグツサのアクチベーター®) 等部より成る混合物

老化防止剤 (アルアルキル化フェノールの混合物)

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

ビス-[3-トリエトキシシリル-プロピル]-テトラスルフィド

ベンゾチアジール-2-シクロヘキシルスルフェンアミド

ジフェニルグアニジン

硫 黄

組成物 1

組成物 2

組成物 3

100

100

100

40

40

40

3

3

3

1

1

1

5

5

5

5

5

5

1

1

1

—

1.5

—

—

—

1.5

0.4

0.4

0.4

0.8

0.8

0.8

2.0

2.0

2.0

混合法

捏和機中で流動温度 80℃ で予備混合

促進剤及び硫黄はロール上で添加混合する (混

30 合時間 1.5 分間)。

非加硫組成物の特性

添加、もしくは処置	次の時間 (分) 後に終了		組成物 1	組成物 2	組成物 3
重合体 (SBR)	0	t_5	4.9	—	3.1
珪酸アルミニウム少量、ステアリン酸、老化防止剤	1	t_{35}	5.9	—	4.3
		ML 4	7.8	19.6 (上昇)	8.2
珪酸アルミニウム少量、軟化剤、酸化亜鉛、有機シラン、その他の化学物質	2.5	s.G.	1.16	1.16	1.16
空気を入れて雰囲気を一掃	4	加硫組成物の特性			
排出	4.5	40	加硫温度 150℃		

21					22				
組成物	VZ	ZF	M300	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	8	127	39	610	19	47	58	5	160
	10	140	40	630	21	47	58	4	
	15	146	41	690	18	47	58	5	
	20	121	41	583	16	47	58	4	
2	8								
	10								
	15								
	20								
3	8	142	78	560	15	50	59	6	132
	10	140	69	528	13	50	59	5	
	15	130	71	465	11	51	60	4	
	20	121	72	500	13	51	60	5	

例 4

処方：

	組成物 1	組成物 2	組成物 3
スチロール-ブタジエンゴム (ブナ・ヒュルス 1502)	100	100	100
沈降微粉末珪酸 (デグツサのULTRASIL VN3)	50	50	50
酸化亜鉛 (活性)	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤 (アルアルキル化フェノールの混合物)	1	1	1
ポリエチレングリコール (PEG 4000)	2	2	2
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	2	—
ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジスルフィド	—	—	2
ジベンゾチアジルスルフィド	1	1	1
ジフェニルグアニジン	2	2	2
硫黄	2	2	2

混合法

捏和機中で流動温度80℃で予備混合

	添加もしくは処置	次の時間 (分) 後に終了
	重合体 (SBR)	0
40	珪酸少量、ステアリン酸、老化防止剤	1
	珪酸少量、酸化亜鉛、有機シラン、その他の化学物質	2.5
	空気を入れて雰囲気を一掃	4
	排出	4.5

23

24

24時間貯蔵後に、混合物を捏和機中で流動温度 80℃で仕上げ混合する（混合時間 1.5 分間）。

本発明による組成物 3 中で使用したビスー〔3-トリメトキシシリルプロピル〕ージスルフィドは、例えば特公開昭 48-29726 号明細書例 1 記載の方法で製造したものである。

分析値：

C H Si S

計算値：36.89 7.74 14.37 16.41

実測値：36.20 7.48 13.76 15.74

非加硫組成物の特性

	組成物 1	組成物 2	組成物 3
DH/DE	2250/19.5	初期加硫	2050/31.0
t ₅	8.1	—	7.8
t ₃₅	10.0	—	9.6
ML 4	143	242(上昇)	116
s. G.	1.16	1.16	1.17

加硫組成物の特性

加硫温度 150℃

組成物	VZ	ZF	M 3 0 0	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	5	170	40	660	40	33	71	17	126
	10	174	42	640	34	33	72	14	
	15	178	41	625	31	33	71	13	
	20	196	42	647	32	33	71	14	
2	5								
	10								
	15								
	20								
3	5	208	63	592	33	32	70	17	89
	10	222	77	548	29	32	71	13	
	15	222	85	523	24	32	70	14	
	20	216	85	513	21	32	71	13	

例 5

処方：

	組成物 1	組成物 2	組成物 3
スチロールブタジエンゴム（ブナ・ヒュルス 1500）	100	100	100
コロイドカオリン	75	75	75
酸化亜鉛	4	4	4
ステアリン酸	2	2	2
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	2.5	—
ビスー〔3-トリエトキシシリルプロピル〕ーテトラスルフィド	—	—	2.5
ジベンゾチアジルスルフィド	1.2	1.2	1.2
ジフェニルグアニジン	1.2	1.2	1.2
硫黄	2.75	2.75	2.75

25

26

混合法

捏和機中で流動温度 80℃ で予備混合

※非加硫組成物の特性

添加もしくは処置	次の時間 (分) 後に終了	DH/DE	組成物 1	組成物 2	組成物 3
			1750/27	2550/32.5	1450/23.5
ゴ ム	0	5 t _s	34.0	6.6	29.2
カオリンの少量、酸化亜鉛、有機シラン	2.5	t ₃₅	41.3	11.6	38.2
		ML 4	63	80	61
空気で雰囲気を一掃	4	s. G.	1.32	1.32	1.32
排 出	4.5	10			

加硫組成物の特性

混合物を 24 時間貯蔵後、捏和機中で流動温度
80℃ で仕上げ混合した (混合時間 1.5 分間)。 ※

加硫温度 150℃

組成物	VZ	ZF	M 3 0 0	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	1 5	1 0 1	5 0	6 3 5	5 3	4 5	6 4	1 3	2 6 8
	3 0	9 9	6 6	4 8 3	3 6	4 2	6 7	6	
	4 5	9 6	6 5	4 9 0	3 4	4 0	6 6	6	
	6 0	9 4	6 4	4 8 0	3 4	4 0	6 7	9	
2	1 5	1 5 4	1 3 7	3 3 5	1 8	4 5	6 7	8	2 1 0
	3 0	1 4 6	1 3 8	3 0 7	1 3	4 4	6 8	5	
	4 5	1 4 5	1 3 8	3 0 5	1 0	4 3	6 8	5	
	6 0	1 4 7	1 4 3	3 0 3	1 1	4 2	6 7	5	
			M 2 0 0						
3	1 5	1 2 5	7 7	4 4 0	2 2	4 2	6 6	8	2 2 3
	3 0	1 2 5	1 0 1	2 8 7	1 4	4 1	6 9	5	
	4 5	1 2 5	1 0 2	2 6 2	1 0	4 0	6 9	5	
	6 0	1 2 9	1 0 4	2 9 3	1 4	3 9	6 9	4	

例 3～5 においては、シリカ又はシリケート系の
の填料として合成珪酸アルミニウムもしくは沈降
珪酸もしくは天然シリケート (コロイドカオリン)
を有するスチロールブタジエン共重合体をベース
とするゴム組成物を使用した。有機シラン補強
添加物として、ビスー〔3-トリエトキシシリル
-プロピル〕-テトラスルフィドもしくはビスー
〔3-トリメトキシシリル-プロピル〕-ジスル
フィドを使用した；これを 3-メルカプトプロピ
ルトリメトキシシラン (公知技術水準) とその他
は同じ組成物において比較した。

例 3 及び 4 により、3-メルカプトプロピルト
リメトキシシランを用いて実際に適した条件下で
早期の初期加硫なしに捏和機混合物を製造するこ
とはできないが、これはポリスルフィド系有機シ
ランを用いるゴム組成物においては問題なく可能
である。

新規ゴム組成物の加硫物特性はシラン添加なし
のそのつどの対照組成物に比して明らかに改善さ
れている；引張強度及び張力値は高められ、破壊
後の残留伸長は減少され、かつ DIN 1-摩耗は改
善される。

27

例 5 は、この作用は比較的の不活性のシリケート
ト填料、例えばコロイドカオリンの使用の際にも
生じることを示す。

例 5 は非加硫組成物の特性に関しても公知技術
水準に比して本発明の明らかな進歩性を示す：3
—メルカプトプロピルトリメトキシシランは組成
物成分として DH/DE 及び ML 4 に対する値を
高め、かつ初期加硫時間 t_s を著しく短縮させる。
これに反して新規ゴム組成物においては DH/DE

28

及び ML 4 の値は肯定的な意で変えられているが、
本発明による組成物 3 の初期加硫時間 t_s は対照
組成物 1 のそれとは実際には相違していない。

次の例 6 ~ 9 は、ブタジエン—アクリルニトリ
ル共重合体、ブチルゴム、ポリクロロブレンゴム
又はエチレン—プロピレンテル重合体をベースと
する新規ゴム組成物も同じ良好な結果でもつて製
造され得ることを証明する。

例 6

処方：

ブタジエン—アクリルニトリルゴム（ファルベンフアブリケン・
バイエル社のペルブナン Perbunan N 3 3 1 0）

高熱法珪酸（デグツサのアエロシル Aerosil 1 3 0 V）

酸化亜鉛

ビス—〔3—トリエトキシシリル—プロピル〕—テトラスルフ
イド

ジベンゾチアジルスルフィド

ジフェニルグアニジン

硫 黄

組成物 1 組成物 2

1 0 0 1 0 0

4 0 4 0

4 4

— 1.5

1.5 1.5

1.5 1.5

2.7 5 2.7 5

混合法

捏和機中で流動温度 80℃ で予備混合

※ 80℃ で仕上げ混合した（混合時間 1.5 分間）。

非加硫組成物の特性

添加もしくは処置	次の時間後に終了 ²⁵		組成物 1	組成物 2
ブタジエン—アクリルニトリ ルゴム	0 分	DH/DE	2 3 5 0 / 2 6	1 9 5 0 / 3 1
珪酸の分量、ステアリン酸、	1 分	t_s	1 0.6	7.8
珪酸の分量、酸化亜鉛、有機 シラン	2.5 分	t_{35}	1 3.4	9.8
		ML 4	1 3 2	1 0 5
空気中で雰囲気を一掃	4 分	s. G.	1.2 1	1.2 0
中 止	4.5 分			

加硫組成物の特性

24 時間貯蔵後に混合物を捏和機中で流動温度 ※ 35 加硫温度：150℃

組成物	VZ	ZF	M 2 0 0	BD	b l. D.	E	SH	EF	A
1	6 0	1 8 2	9 9	3 0 3	3	1 8	7 6	1 2	
	8 0	1 7 8	1 1 0	2 8 5	3	1 7	7 7	1 0	1 0 7
	1 0 0	1 6 1	1 0 6	2 6 5	2	1 7	7 6	1 2	
	1 2 0	1 5 8	1 0 9	2 6 2	1	1 7	7 9	1 3	
2	6 0	2 0 0	1 7 9	2 1 8	1	1 6	7 8	7	
	8 0	2 1 0	1 8 9	2 1 5	1	1 6	7 8	9	5 8
	1 0 0	2 2 6	1 8 7	2 1 5	1	1 6	7 7	9	
	1 2 0	2 2 8	2 0 4	2 2 5	2	1 6	7 8	8	

29

30

例 7

* 仕上げ混合はロール上でロール温度50℃で行なつた:

処方:

組成物 1 組成物 2

ブチルゴム

100

100

添加もしくは処置

次の時間(分)後に終了

沈降微粉末珪酸(デグツサのULTRASIL VN 3)

50

50

5

バッチ装入

0

左右で2回切込み

1

酸化亜鉛

5

5

促進剤及び硫黄

2

ステアリン酸

1

1

左右で2回切込み

4

軟化剤(石油)

5

5

10 混合物膜引出し

5

ビス-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-テトラスルフィド

—

1.5

非加硫組成物の特性

2-メルカプトベンゾチアゾール

1

1

15

DH/DE

組成物 1

組成物 2

4300/3

3200/5

テトラメチルチウラムジスルフィド

0.5

0.5

t₅

1.2

2.9

硫黄

1.5

1.5

t₃₅

40

17.6

混合法

ML 4

135

112

捏和機中で流動温度60℃で予備混合

20

s. G.

1.15

1.15

次の時間(分)
添加もしくは処置 後に終了

加硫組成物の特性

加硫温度: 160℃

ブチルゴム

0

珪酸少量、ステアリン酸

2

25'

珪酸少量、酸化亜鉛、有機シラン、軟化剤

4

空気で雰囲気を一掃

6

中止

7

*30

組成物	VZ	ZF	M300	BD	bl.D.	E	SH	EF	A
1	10	85	19	893	100	12	64	15	
	20	103	23	850	100	13	67	16	
	40	117	27	818	100	13	68	23	
	60	116	28	795	96	13	70	25	270
	80	112	28	778	93	13	70	26	
2	10	108	27	805	97	11	63	17	
	20	133	34	773	78	11	64	22	
	40	145	40	738	68	12	67	23	
	60	148	43	708	64	12	69	28	227
	80	151	45	693	63	12	69	27	

31

32

例 8

処方:

ポリクロルブタジエンゴム (フアルペンファアブリケン・バイエル社、レバークーゼン在のバイブレン Baypren 210)

ジ- α -トリルグアニジン

酸化マグネシウム

ステアリン酸

流動パラフィン及び軟パラフィン (ワセリン) より成る混合物

フェニル- β -ナフチルアミン (老化防止剤)

沈降微粉末珪酸 (デグツサの ULTRASIL VN 2)

軟化剤 (ナフテン族炭化水素)

ビス-[3-トリエトキシシリル-プロピル]-テトラスルフィド

2-メルカプトイミダゾリン

酸化亜鉛

組成物 1

組成物 2

100

100

0.5

0.5

4

4

1

1

1

1

2

2

50

50

10

10

—

1.5

0.75

0.75

5

5

混合法

捏和機中で流動温度 60℃ で予備混合

20×60℃ で 2-メルカプトイミダゾリン及び酸化亜鉛を添加混合し、次いで 5 分間水浴中で冷却した。非加硫組成物の特性

添加もしくは処置	次の時間 (分) 後に終了		組成物 1	組成物 2
ポリクロルブタジエン、グアニジン誘導体	0	25	DH/DE	
老化防止剤、酸化マグネシウム、ステアリン酸、ワセリン、珪酸の量	1		t ₅	6.2
			t ₃₅	10.8
珪酸の量、軟化剤の量、有機シラン	2.5	30	ML 4	91
			s. G.	1.42
珪酸の量、軟化剤の量				
空気で雰囲気を一掃	4			
排出、かつ水浴中で 5 分間冷却	5			

加硫組成物の特性

加硫温度: 150℃

24 時間貯蔵後、混合物に捏和機中で流動温度 ※ 35

組成物	VZ	ZF	M300	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	10	156	47	810	28	34	57	37	
	20	167	52	790	18	33	61	31	
	30	171	53	742	17	33	62	23	161
	40	171	53	735	15	33	62	19	
2	10	196	75	673	17	37	60	29	
	20	208	105	555	10	36	63	14	
	30	214	113	532	10	35	64	11	105
	40	216	119	513	10	35	65	14	

33

34

例 9

* 捏和機中で流動温度 80℃ で予備混合

処方:	組成物 1	組成物 2	添加もしくは処置	次の時間後に終了
テル重合のエチレン-プロピレンゴム(オランダのスタツミネン Staatsminen のケルタン Keltan 70)	100	100	5 エチレン-プロピレンテル重合体	0 分
沈降微粉末珪酸(デグツサの EXTRUSIL)	100	100	珪酸の½量、ステアリン酸	1 "
ナフテン族炭化水素(軟化剤)	50	50	珪酸の½量、酸化亜鉛	2.5 "
二酸化チタン	10	10	有機シラン、残りの化学物質	
酸化亜鉛	5	5	10 空気で雰囲気を一掃	4 "
ステアリン酸	1	1	排出	5 "
ビス-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-テトラスルフィド	—	5	24時間貯蔵後、混合物を流動温度 80℃ で仕上げ混合した(混合時間 1.5 分間)。	
テトラメチルチウラムジスルフィド	0.8	0.8	15 非加硫組成物の特性	
ジメチルジフェニルチウラムジスルフィド	1.5	1.5		
テルルジエチルジチオカルバメート	0.8	0.8		
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	0.8	0.8		
硫黄	2.0	2.0	25 加硫組成物の特性	
混合法			加硫温度: 160℃	

*

組成物	VZ	ZF	M 3 0 0	BD	bl. D.	E	SH	EF
1	10	67	23	825	43	40	53	7
	20	62	29	627	25	42	57	3
	30	55	32	550	21	42	59	2
2	10	77	42	725	26	41	54	8
	20	91	74	392	7	43	60	3
	30	98	98	300	5	44	63	2

例 6 においては、シリカ填料として焙内加水分解により得られる純粋な珪酸(デグツサの AEROSIL 130V)及びビス-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-テトラスルフィドを有機シラン-補強添加物として有する、ニトリルゴムをベースとする本発明により組成されたゴム

組成物を使用した。

40 この例 6 の本発明による組成物 2 のムーニー粘度は有機シラン-添加物なしの対照組成物に比して明らかに下げられていて、これは粗組成物のそれ以上の加工の際により少ないエネルギー消費及び従つてより少ない経費を意味する。初期加硫

35

時間 t_5 は僅かに短縮されているにすぎない。組成物2の加硫物は、有機シラン-添加物なしの対照組成物1に比較する場合に、引張り強度、張力値及びDIN-摩耗に関して著しい改善により特徴づけられる。

例7により、ブチルゴムをベースとする本発明により組成されたゴム組成物はシリカ填料として沈降珪酸（デグツサのULTRASIL VN 3）及び有機シラン-補強添加物としてビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィドを有する。

それ自体すでに極めて急激に促進せる対照組成物への有機シランのこの添加は早期の初期加硫に結びつくのではなく、意外にも初期加硫時間 t_5 の延長につながる。加硫物の引張り強度、張力値及び残留伸長は対照組成物からの加硫物に比して明らかに改善される。

例8は、シリケート系填料として沈降珪酸（デグツサのULTRASIL VS 3）及び有機シラン-架橋補強剤として再びビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィドを有するポリクロロブレンゴムをベースとするゴム組成物を記載する。本発明による組成物2の初期加硫状態は対照組成物に比して実際に変わらず、ムーニー粘度に関して組成物2は若干有利である。本発明により組成されたゴム組成物からの加硫物の特性は対照組成物に比して明らかに改善されている：引張り強度は40 kp/cm² よりも高く、かつ張力値（300%）は一部は6.0 kp/cm² よりも高い。後者は組成物1に対してはほぼ100%及びそれ以上の改善を意味する。

例9は、シリカ填料としてその他の沈降珪酸（デグツサのEXTRUSIL）及び有機シランとしてビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィドを有するエチレン-プロピレン-テルポリマーをベースとするゴム組成物に関する。この際同様に意外にも初期加硫時間 t_5 の延長が確認される：ML 4はムーニー単位10程下げられる（両方とも有機シラン-添加物なしの対照組成物に比較して）。本発明により組成された組成物2からの加硫物の特性は組成物1に比して、引張り強度、張力値及び破壊後の残留変形に関して明らかに優越する。

例 10

36

乗用車トレッド用組成物

処方：	組成物 1	組成物 2
油展スチロール-ブタジエンゴム（ブナ・ヒュルス 1712）	96.5	96.5
シス-1,4-ポリブタジエン（ブナ CB 10）	30	30
沈降微粉末珪酸（デグツサのULTRASIL VS 3）	75	70
ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド	5	—
沈降珪酸（ULTRASIL VN 3）及びビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド同量部より成る混合物	—	10
酸化亜鉛	4	4
ステアリン酸	1.2	1.2
軟化剤（ナフテン族炭化水素）	15	15
老化防止剤 フェニルナフチル-β-アミン	1.5	1.5
老化防止剤 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	1.5	1.5
ベンズチアゾリル-2-シクロヘキシルスルフェンアミド	1.2	1.2
ジフェニルグアニジン	3.5	3.5
硫黄	1.6	1.6

混合法：“転倒法（Up-side-down）”

捏和機中で流動温度80℃で予備混合。

添加もしくは処置 次の時間後に終了

第1工程：

55 填料、化学物質、重合体	0 分
清 浄	3 分
排 出	3.5 分
貯蔵時間	24 時間

第2工程：

40 捏和機中で流動温度80℃で仕上げ混合。促進剤及び硫黄を捏和機中に混入する混合時間	1.5 分
---	-------

37

38

非加硫組成物の特性：

	組成物 1	組成物 2
t ₅	2 0. 0	1 8. 1
t ₃₅	2 6. 5	2 6. 0
ML 4	6 7	6 7
S. G	1. 1 9	1. 1 9

加硫組成物の特性：

加硫温度：160℃

組成物	VZ	ZF	M 3 0 0	BD	bl. D.	E	SH	EF	A
1	2 0	1 9 0	6 6	5 9 2	2 6	3 8	6 4	2 3	9 1
2	2 0	1 9 6	6 3	6 2 7	2 6	3 8	6 2	2 7	9 0

例 1 1

“土木車両”トレッド用組成物

処方：

	組成物 1	組成物 2
天然ゴム（リブド・スモークド・シート I）	1 0 0	1 0 0
ペンタクロルチオフェニル亜鉛塩（ファルベンファブリケン・バイエル社、レバークーゼン在のレナシット IV）	0. 2 5	0. 2 5
カーボンブラック・ISAF-LM（デグツサのCORAX 6 LM）	6 0	—
ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド 1 0 部及び沈降珪酸（デグツサのULTRASIL VN 3）1 0 0 部より成る混合物	—	6 6
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	2. 5	2. 5
老化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン	1	1
老化防止剤、フェニル- β -ナフチルアミン	1	1
老化防止剤、N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン	0. 8	0. 8
グミ-オコゼリットワックス（Gummi-Okozerit）（リユーネブルガー・ワックスブライヒエ社（Firma Lüneburger Wachsbleiche GmbH）のプロテクター 3 8 8 8）	0. 8	0. 8
軟化剤（ナフテン族炭化水素）	2	2
ビスー〔2-エチルアミノ-4-ジエチルアミノ-6-トリアジニル〕-ジスルフィド	0. 6	0. 6
ジフェニルグアニジン	—	2
硫 黄	1. 2	1. 2

混合法：“転倒法”

40

捏和機中で流動温度 80℃ で予備混合

39

40

添加もしくは処置：	次の時間後に終了	*非加硫組成物の特性		
第1工程：		t_5	25.4	19.9
填料、化学物質、重合体	0分	t_{35}	28.1	25.3
清 淨	3分	5 ML 4	88	77
排 出	3.5分	S.G	1.15	1.18
貯蔵時間	24時間	加硫組成物の特性		

第2工程：

加硫温度：145℃

捏和機中で流動温度80℃
で仕上げ混合。促進剤及び
硫黄を捏和機に混合させる。
混合時間

1.5分間

10

組成物	VZ	ZF	M300	BD	E	SH	EF	A	T(0.250")
1	60	249	139	490	36	68	31	102	87
2	60	257	119	547	41	76	42	104	64

例10により実際に適した乗用車トレッド処方及び例11により土木車両トレッド処方が明らかにされ、かつ使用される。補強添加物として両方物に対してビスー〔3-トリエトキシシリルプロピル〕-テトラスルフィドが、乗用車トレッドに対しては1:1の比で珪酸との混合物の形で、かつ土木車両トレッドに対しては1:10の比で微粉末珪酸との混合物の形で用いられる。

例10は、純粋な形の補強添加物の適用と、沈降分散性珪酸との混合物の形の補強添加物の適用との間には、使用したゴム工業実験方法の誤差限界内での差異はないことを示している。

非加硫及び加硫組成物の特性は、本発明による補強添加物の使用により珪酸補強の乗用車トレッド組成物に、相応するカーボンブラック組成物の特性に広範囲で相応する特性が与えられることを当業者に示す。

すなわち、すべての応用工業的特性に関して相応するカーボンブラック補強組成物と少なくとも同等である。乗用車-トレッド用の珪酸補強組成物を従来ゴム工業で慣用の混合-及び加硫法の変更にし製造することがポリスルフィド官能有機シラン-補強添加物の使用により初めて可能である。

例11においては本発明による補強添加物は珪酸補強土木車両トレッド組成物において慣用のカーボンブラック補強土木車両トレッド組成物に对照される。

例11は、本発明による添加物により珪酸補強ゴム組成物に決定的な観点でカーボンブラック補強剤組成物のそれに、例えば漸進引裂抵抗及び熱生成（ヒートビルドアップ、グッドリッチ-フレキシメーター試験（Heat-build-up, Goodrich-Flexometer-Prufung））に関して優駕する特性が与えられることが示されている。

対照組成物1に比して、本発明による補強添加物の使用によりムーニー-スコッチ及びムーニー-キューア-時間は少し短縮されるが、なお工業的実施に使用可能な範囲にあることが認められる。粗組成物粘度は対照組成物に比してムーニー単位11程度に減少するが、これはまさしく所望の効果と解釈すべきである。それというのもこの効果がタイヤメーカーにとっては生産コストの低下につながるからである。

一般に対照組成物のそれに相応する加硫物特性においては先ず本発明組成物の2特性が優駕する：明らかに高められた漸進引裂抵抗及び低められた熱形成。漸進引裂抵抗はカーボンブラック補強対照組成物に比して約35%高められており、熱生成は87℃から64℃に約26%低められている。グッドリッチ-フレキシメーター試験の絶対値の評価においては、1行程0.250ツオルで測定され、一方ASTMは1行程0.175インチを規定していることを注意すべきである。特に、カーボンブラック組成物及び珪酸組成物のDIN-摩耗

41

42

は実際に同じであることが注目に値する。

※ 徴で凌駕する。

すなわち、本発明による有機シラン一補強添加物の使用により、純粋な珪酸填料を有する実際に適した組成物をより容易に製造すること、かつ次いで加硫することがはじめて可能であり、この際これはその特性の総計において相応するカーボンブラック填料組成物に匹敵し、しかも決定的な特※

例 12 及び 13

珪素不含組成物（組成物 1）、公知のメルカプトシランを含有する組成物（組成物 2）及び本発明による（I）式の化合物を含有する組成物 3、4、5）を比較する。

処 方 組 成 物	1	2	3	4	5
天然ゴム（+）	100	100	100	100	100
微細末活性珪酸（DEGUSSAのUltrasil VN 3）	40	40	40	40	40
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	5	5	5	5	5
γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	2	—	—	—
ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド	—	—	2	—	—
ビスー〔3-ジエトキシメチルシリル-プロピル〕-テトラスルフィド	—	—	—	2	—
ビスー〔3-ジエトキシフェニルシリル-プロピル〕-テトラスルフィド	—	—	—	—	2
ジ-2-ベンゾチアジールジスルフィド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ジフェニルグアニジン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫 黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

（+） デフォ硬度 1000（ペンタクロルチオフェン酸亜鉛 0.25 重量部と捏和の後に測定）のリブド・スモークド・シート I

混合法

製造：ローラ上、ローラ温度：30℃

混 合 法

次の時間
後に終了

組成物 4 に使用したビスー〔3-ジエトキシメチルシリル-プロピル〕-テトラスルフィドは、エタノール溶液中で γ -クロロプロピル-メチルジエトキシと Na_2S_4 から特公開昭 48-29726 号明細書例 1 の記載と同様にして得た。元素分析値

膜形成

1 分

ZnO、ステアリン酸、填料 1/2、左 2 回、右 2 回切り返し

4.5 分

填料 1/2、左 2 回、右 2 回切り返し

8.5 分

填料 1/2、促進剤、左 2 回、右 2 回切り返し

12 分

硫 黄

16 分

3 回転倒

S (%) Si (%) C (%)

測定値 25.80 10.97 40.40

計算値 26.85 11.75 40.22

組成物 5 中で使用したビスー〔3-ジエトキシフェニルシリル-プロピル〕-テトラスルフィドは γ -クロロプロピル-フェニルジエトキシシランと Na_2S_4 から前記と同様にして得た。

43

44

元素分析値

	S (%)	Si (%)	C (%)
測定値	22.20	8.83	50.58
計算値	21.27	9.31	51.77

未加硫組成物の特性

組成物%	1	2	3	4	5
t ₂ (121℃)	13.6	早期加 硫に基 づき混 合不能	12.2	11.2	12.6
t ₅ (121℃)	16.0		14.0	13.0	15.1
ML 4	85		51	49	50

* 盲検用組成物 1 に比した ML 値の低下は組成物の加工性にとって有利である。

加硫組成物の特性

加硫温度：145℃

5

組成物%	VZ	ZF	M300	BD	bl.D.	E	SH	EF
1	10	289	71	628	58	52	70	35
	20	280	70	620	56	50	70	35
	40	265	60	638	51	50	70	37
	60	248	55	643	52	48	70	35
2 (+)	10	195	51	628	35	45	60	20
	20	193	53	630	31	45	60	19
	40	240	79	585	33	46	64	31
	60	257	85	593	35	48	66	25
3	10	287	117	543	52	54	72	40
	20	286	134	510	50	52	74	23
	40	271	129	498	42	50	72	24
	60	276	121	523	41	49	71	23
4	10	303	131	538	47	52	71	35
	20	298	145	500	48	50	73	18
	40	278	138	485	40	49	72	19
	60	277	130	500	35	47	70	19
5	10	300	94	605	48	52	70	39
	20	288	112	558	47	50	72	27
	40	280	115	540	38	48	72	26
	60	264	110	530	39	48	70	25

(+) 劣悪な加硫特性（組成物 2）は早期加硫に依る。

特に、本発明のシランを含有する組成物 3, 4, 5 からの加硫物のモジュール（M300）の著るしい増加は特別な利点である。

45

46

例 14

例12と同様な処方であるが、そこに記載のテトラスルフィド性シランの代りにビスー〔3-トリシクロヘキソキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド2重量部を使用して、次の4種の組成物を作り、その特性を測定した。

組成物1：盲検用（シラン添加せず）

組成物2：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン2重量部含有

組成物3：ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド2重量部含有

組成物4：ビスー〔3-トリシクロヘキソキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド2重量部含有

組成物4中で使用したビスー〔3-トリシクロヘキソキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィドは次のようにして製造したものである：

ジメチルホルムアミド400ml中に無水

Na₂S₄ 0.5モルを入れ、約100℃に加熱し、※20

※γ-クロロプロピル-トリシクロヘキシルオキシシラン1モルを滴加した。引続きこの温度でなおしばらく反応させた。反応終了後に、析出塩を除去し、母液からジメチルホルムアミドを除去した。ビスー〔3-トリシクロヘキソキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド430g（理論量の100%）が得られた。

元素分析値

	S (%)	Si (%)	C (%)
測定値	14.33	6.09	57.84
計算値	14.85	6.50	58.42

未加硫組成物の特性

組成物	1	2	3	4
t ₅ (121℃)	14.0	早期加硫に基づき測定不能	12.9	14.5
t ₃₅ (121℃)	16.5		14.3	17.4
ML 4	86		50	65

加硫組成物の特性

加硫温度：145℃

組成物No	VZ	ZF	M300	BD	bl.D.	E	SH
1	10	270	71	618	57	53	69
	20	219	77	525	49	53	70
	40	228	71	558	49	51	71
	60	224	64	580	45	49	70
2(+)	10	170	50	595	30	43	59
	20	232	76	600	33	45	64
	40	249	97	550	33	47	67
	60	258	96	560	34	49	67
3	10	296	118	558	60	52	71
	20	282	132	508	52	51	72
	40	266	124	500	41	48	71
	60	270	113	535	33	50	68
4	10	292	73	648	55	51	68
	20	282	83	615	57	49	70
	40	268	83	603	46	46	70
	60	254	78	605	47	45	69

(+) 劣悪な加硫特性（組成物2）は早期加硫に帰因している。

例 15

47				48		
組 成 物 名	1	2	3	*	混 合 法	次の時間 後に終了
スチロール-ブタジ エン-ゴム (Buna Hüls 1502)	100	100	100		貫流温度で捏和機上にゴム添加物	0 分
微細な活性珪酸 (DEGUSSAの Ultrasil VN3)	60	60	60	5	填料 $\frac{1}{2}$ 、ステアリン酸、老化防止剤、場 合によりオルガノシラン	1 分
酸化亜鉛	3	3	3		填料 $\frac{1}{2}$ 、酸化亜鉛、その他の化学薬品	2.5 分
ステアリン酸	1	1	1		浄 化	4 分
					排 出	4.5 分
ビス-〔3-トリエト キシシリル-プロピ ル〕-テトラスルフイ ド	—	2	—	10	促進剤及び硫黄は直ちにローラ上で混合。	
ビス-〔2-トリエト キシシリル-エチ ル〕-テトラスルフ イド	—	—	2	15	組 成 物 1 : 比較用の盲検組成物 (シラン不含) 組成物 3 中のビス-〔2-トリエトキシシリル- エチル〕-テトラスルフイドは、特開公昭 4 8 - 2 9 7 2 6 号明細書例 1 と同様な方法で2-クロル エチルトリエトキシシランとNa ₂ S ₄ から製造した：	
サリチル酸	0.8	0.8	0.8		元素分析値	
メルカプトベンズチ アゾールの亜鉛塩	1.75	1.75	1.75		S (%) Si (%) C (%)	
					測定値 2 4.5 1 1.1 0 3 7.3 2	
					計算値 2 5.1 0 1 0.9 9 3 7.6 1	
ヘキサメチレンテト ラミン	1.0	1.0	1.0	20	加硫特性	
					加硫温度 1 5 0 °C	
硫 黄	2.0	2.0	2.0	*	加硫時間 2 0 分	

組成物名	ZF	M 3 0 0	BD	E	SH	EF	A
1	1 7 6	5 4	5 6 0	3 5	7 0	1 4	1 4 4
2	2 0 5	1 4 3	3 9 0	4 1	7 6	1 4	1 0 4
3	2 1 4	1 4 9	3 8 0	3 9	7 6	1 6	1 0 3

特にモジュール (M 3 0 0) の値の増加が認められる。

例 1 6 ~ 2 1

盲検用組成物 1 (シラン不含) 及び公知の r -

メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有する組成物 2 及びこのメルカプトシラン 1.5 重量部に対して当量のシランを含有する組成物 3 ~ 5 を比較する。

49

50

組 成 物	1	2	3	4	5
スチロールブタジエンゴム (Buna Hüla 1500)	100	100	100	100	100
微細な活性珪酸(DEGUSSAの Ultrasil VN 3)	40	40	40	40	40
酸化亜鉛	4	4	4	4	4
ステアリン酸	2	2	2	2	2
ジ-2-ベンゾチアジール-ジサル フイド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジフェニルグアニジン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
γ-メルカプトプロピルトリメ トキシシラン	—	1.2	—	—	—
ビス-[3-トリメトキシシリ ル-プロピル]-テトラスルフ イド	—	—	1.75	—	—
ビス-[3-トリエトキシシリ ル-プロピル]-トリスルフイ ド	—	—	—	1.95	—
ビス-[3-トリエトキシシリ ル-プロピル]-テトラスルフ イド	—	—	—	—	2.1
硫 黄	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75

組成物を前記例と同様にローラ上で製造し、
160℃で加硫した。

組成物3中で用いられているビス-[3-トリ
メトキシシリル-プロピル]-テトラスルフイ
ドは特公開昭48-29726号明細書例3に記載
の方法で製造した。
分析値

	C	H	Si	S
計算値	31.69	6.65	12.33	28.20
測定値	31.20	6.43	12.40	27.35

組成物4中で用いられているビス-[3-トリ※

※エトキシシリル-プロピル]-トリスルフイドは
25' 3-クロルプロピルトリエトキシシランとK₂S₃
を用いて前記製法と同様にして製造した。

元素分析値

	S (%)	Si (%)	C (%)
測定値	17.72	10.68	43.50
30 計算値	18.61	10.81	43.85

次の値が測定された。この際盲検用組成物1の
値及び公知メルカプトシラン含有組成物2の値は
平均値である。

組成物No	DH	DE	t ₅	t ₃₅	ZF	M300	bl.D.	SH
1	3030	18	24	32	145	55	14	71
2	2500	35	5	6	158	139	6	71
3	2250	22	18	23	141	118	8	73
4	2600	19	21	27	141	119	7	73
5	2300	21	19	24	158	129	7	73
6	2400	20	21	25	129	106	6	74
7	2600	19	22	26	133	98	6	75
8	2650	17	21	26	126	107	7	75

51

組成物6~8は、前記と同様であるがシランとしてそれぞれ1.5重量部のビスー〔3-トリ-*n*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔3-トリ-*i*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィド及びビスー〔3-トリ-*n*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィドを含有した。これら化合物も特公開昭48-29726号明細書記載の方法で得られたものである。

ビスー〔3-トリ-*n*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィドの元素分析値

S (%) Si (%) C (%)

測定値 11.57 9.83 50.31

計算値 11.47 10.05 51.57

ビスー〔3-トリ-*i*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィドの元素分析値

S (%) Si (%) C (%)

測定値 11.51 11.00 51.21

ビスー〔3-トリ-*n*-プロボキシシリル-プロピル〕-ジスルフィドの元素分析値

S (%) Si (%) C (%)

測定値 10.12 9.01 55.72

計算値 9.97 8.74 56.02

最初の4測定値から、組成物の加工の際に、盲検用組成物1に比べて低いデフォ硬度(DH)が有利であることが立証されていることは明らかである。シラン添加物不含の組成物1に比べて、デフォ弾性(DE)は増大しないか又はあまり増大しない。これに反して、公知のメルカプトシランを含有する組成物2は、デフォ弾性が明白に高いことを示している。この重要な欠点は不所望の早期加硫を示唆している。

公知のメルカプトシランの使用の際には、加硫時間は非常に著しく短縮され、これは本発明のシランの使用の場合にはそうならないことに、注目すべきである。従つて、組成物3~8は明らかに良好な加工確実性を有する。

本発明のシランを含有する組成物からなる加硫*

シ ラ ン
—
ビスー〔3-トリメトキシシリル-プロピル〕-ペンタスルフィド
ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド

*物のモジュール(M300)は、盲検用組成物1からの加硫物の値に比べて、著しく高まることが明らかである。従つて、前記のようなモジュール値に関して同様に有利であると言える。盲検組成物からの加硫物の値に比べて残留伸び(b_{LD})の低下も同様に有利である。

例 22

次の組成:

天然ゴム(R.SSI.Defo)	100	重量部
微細な沈殿珪酸(DEGUSSAのUltrasil VN 3)	40	"
酸化亜鉛	3	"
ステアリン酸	5	"
ジベンゾチアジルスルフィド	0.8	"
ジフェニルグアニジン	2.0	"
硫黄	2.5	"

20 から成る組成物にシラン各2重量部を混入した。比較のために、その他は同じであるがシランを添加しない組成物を作つた。

未加硫組成物の特性

シラン	ムーニ-スコーチ	ムーニ-キュア	ML 4
	t ₅ (121°C)	t ₃₅ (121°C)	
—	13.2	14.6	80
ビスー〔3-トリメトキシシリル-プロピル〕-ペンタスルフィド	8.1	9.9	35
ビスー〔3-トリエトキシシリル-プロピル〕-テトラスルフィド	9.0	10.8	54

加硫組成物の特性

加硫は、145°Cで20分かかつて実施した。

ZF	M300	BD	E	SH	EF
246	59	600	51	68	30
253	121	490	48	72	17
254	123	500	51	72	20

53

この例では、ビスー(トリエトキシシリルプロピル)ーテトラスルフィドが、このシラン系の有効な物質に属することが明らかとなつた。前記数値から、ビスー(トリメトキシシリルプロピル)ーペンタスルフィドのその作用が前記テトラスルフィドと殆んど同等であることが明らかである。このテトラスルフィドを含有する組成物のモジュールは、誤差の範囲内に達する。

前記のビスー(3-トリメトキシシリルプロピル)ーペンタスルフィドは、次のようにして製造した。

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン2モルに攪拌下に硫黄4モルを加え、加熱する。

次の分析値を有するビスー(3-トリメトキシシリルプロピル)ーペンタスルフィドが得られた。

	C(%)	H(%)	Si(%)	S(%)
測定値	29.03	6.18	11.47	33.27
計算値	29.61	6.21	11.53	32.95

次に本発明の実施態様並びに関係事項を列記する。

(1) 有機シラン又は有機シラン類の混合物はシリ

54

カ又はシリケート系の填料粒子の表面上に施こされていることより成る前記特許請求の範囲に記載のゴム組成物。

- (2) 少なくとも1種のシリカ又はシリケート系の填料及び少なくとも1種の一般式I〔前記特許請求の範囲による〕の有機シランからの混合物から成ることに成るゴム組成物のための添加物。
- (3) 少なくとも1種の一般式I〔前記特許請求の範囲による〕の有機シランを先ずシリカ又はシリケート系の填料と又はその一部分と一様に混合し、かつこの混合物をゴム組成物もしくはゴム組成物のその他の混合成分に常法で合せしめ、かつこの中に一様に分配させることより成る少なくとも1種のゴム、架橋剤系、含硫黄有機シラン、填料及び他の常用のゴム助剤を含有するゴム組成物の製法。
- (4) 1種以上の有機シランを先ず填料粒子の表面に施こし、かつこの填料調製物を次いでゴム組成物もしくはゴム組成物の残余の混合成分に添加混合し、かつこの中に一様に分配することより成る前記第(3)項に記載の方法。